

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59612

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所  |
|---------------------------|-------|--------|--------------|---------|
| C 0 9 K 5/04              | Z A B |        | C 0 9 K 5/04 | Z A B   |
| F 2 5 B 1/00              | 3 9 5 |        | F 2 5 B 1/00 | 3 9 5 Z |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-220964

(22) 出願日 平成7年(1995)8月30日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 吉田 雄二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 船倉 正三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 鈴木 正明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松田 正道

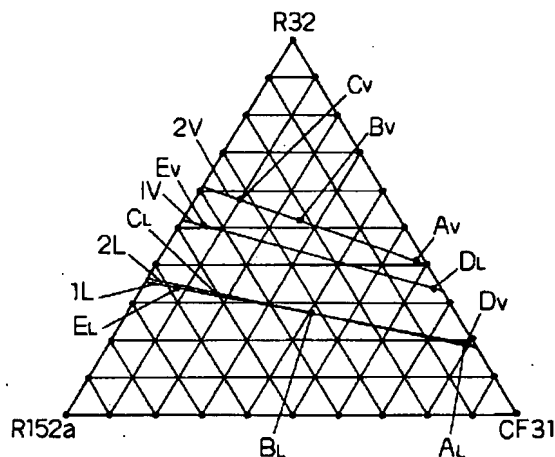
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリフルオロイオドメタンを含む混合作動流体およびそれを用いた冷凍サイクル装置

## (57) 【要約】

【課題】 成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどなく、地球温暖化作用も小さく、難燃性の、従来の冷凍サイクル装置にそのまま用いられる混合作動流体を提供するものである。

【解決手段】 15～80重量%のトリフルオロイオドメタンと、20～55重量%のジフルオロメタンおよび65重量%以下の1, 1-ジフルオロエタンのいずれかまたは両方と、ラジカル連鎖禁止剤を含む混合作動流体である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】15～80重量%のトリフルオロイオドメタンと、20～55重量%のジフルオロメタンおよび65重量%以下の1, 1-ジフルオロエタンのいずれかまたは両方と、ラジカル連鎖禁止剤を含むことを特徴とする混合作動流体。

【請求項2】15～80重量%のトリフルオロイオドメタンと、20～55重量%のジフルオロメタンと、65重量%以下の1, 1-ジフルオロエタンとを含む3成分と、さらにラジカル連鎖禁止剤を含むことを特徴とする請求項1記載の混合作動流体。

【請求項3】45～80重量%のトリフルオロイオドメタンと、20～55重量%のジフルオロメタンとを含む2成分と、さらにラジカル連鎖禁止剤を含むことを特徴とする請求項1記載の混合作動流体。

【請求項4】35～80重量%のトリフルオロイオドメタンと、20～65重量%の1, 1-ジフルオロエタンとを含む2成分と、さらにラジカル連鎖禁止剤を含むことを特徴とする請求項1記載の混合作動流体。

【請求項5】15～80重量%のトリフルオロイオドメタンと、20～55重量%のジフルオロメタンおよび65重量%以下の1, 1-ジフルオロエタンのいずれかまたは両方と、ラジカル連鎖禁止剤を含む混合作動流体を使用したことを特徴とする冷凍サイクル装置。

【請求項6】少なくとも圧縮機、四方弁、凝縮器、絞り装置、蒸発器、アキュムレータが配管接続され、前記アキュムレータが室外側に配置されていることを特徴とする請求項1記載の混合作動流体を使用したことを特徴とする空調装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリフルオロイオドメタンと可燃性のフッ化炭化水素類とラジカル連鎖禁止剤を含む混合作動流体、およびそれをを用いたエアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷凍サイクル装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷凍サイクル装置は、圧縮機、必要に応じて四方弁、凝縮器、キャピラリーチューブや膨張弁等の絞り装置、蒸発器、アキュムレータ等を配管接続し、その内部に冷媒を循環させることにより、冷却または加熱作用を行っている。これらの冷凍サイクル装置においては、冷媒としてフロン類（以下R〇〇またはR〇〇〇と記す）と呼ばれるメタンまたはエタンから誘導されたハロゲン化炭化水素類が知られている。

【0003】エアコン、冷凍機等においては、利用温度としては凝縮温度は略50℃、蒸発温度は略0℃の範囲において通常使用される。中でもクロロジフルオロメタン（CHClF<sub>2</sub>、R22、沸点-40.8℃）はエアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷媒として幅広く用いられていた

が、近年フロンによる成層圏オゾン層破壊が地球規模の環境問題となっており、成層圏オゾン破壊能力があるため、すでにモントリオール国際条約によって使用量及び生産量の規制が決定され、さらに将来的にはその使用・生産を廃止しようという動きがある。成層圏オゾン層に及ぼす影響をほとんどなくするためには、分子構造中に塩素を含まないことが必要条件とされており、この可能性のあるものとして塩素を含まないフッ化炭化水素類が代替冷媒として提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フッ化炭化水素類の冷媒は、もう一つの問題である地球温暖化に対する影響を示す地球温暖化係数（以下GWPと記す）は、R22と同程度の影響があるとされている。

1994年のIPCC（Intergovernmental Panel on Climate Change、気候変動政府間パネル）報告によれば、炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）のGWPを1としたときの積算時水平軸100年の比較値は、R22のGWPは1700、塩素を含まないフッ化炭化水素類の内、ジフルオロメタン（CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、R32、沸点-52℃）のGWPは580、ペンタフルオロエタン（CF<sub>3</sub>-CHF<sub>2</sub>、R125、沸点-48℃）のGWPは3200、1, 1, 1-トリフルオロエタン（CF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>、R143a、沸点-48℃）のGWPは4400、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（CF<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>F、R134a、沸点-27℃）のGWPは1300、1, 1-ジフルオロエタン（CHF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、R152a、沸点-25℃）のGWPは140とされている。ここでR32とR152aは、GWPが比較的小さく、R22に比べれば大きく改善できるが可燃性があり、これらを冷媒として使用するには、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷凍サイクル装置において、ある程度の防爆対策が必要な場合もあり、そのような対策をした場合には、機器コストが過大となり使い勝手も悪いものとなる。

【0005】本発明は、上述の問題に鑑みて試されたもので、成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどなく、地球温暖化に対する影響も小さくできる可能性のあるR22の代替となる作動流体を提供するものであり、本発明では塩素を含まないトリフルオロイオドメタンと可燃性ではあるがGWPの小さいフッ化炭化水素類とラジカル連鎖禁止剤を含む混合作動流体を提案しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】ここでトリフルオロイオドメタン（CF<sub>3</sub>I、沸点-22.7℃）は、別名イオドトリフルオロメタンやトリフルオロメチルイオダイドとも呼ばれ、1の炭素原子と3の弗素原子と1の沃素原子のみから成り、分子構造中に塩素を含まないため、オゾン破壊能力がほとんどない。またトリフルオロイオドメタンのGWPは、フッ化炭化水素類のGWPよりもかなり

小さくほとんど炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)と同程度になるものである。かつトリフルオロイオドメタンは、負触媒効果のある不燃性物質として注目されており、フッ化炭化水素類の可燃性を低減し、混合量によって不燃化できるものである。

【0007】従ってトリフルオロイオドメタンは、ジフルオロメタン(R32)と1,1-ジフルオロエタン(R152a)と混合し、組成範囲を特定することによって、R22と同等の沸点を有する混合物を構成して、かつ不燃化することによって、R22の代替冷媒として使用することができるものである。またトリフルオロイオドメタンは、ジフルオロメタン(R32)のみや、1,1-ジフルオロエタン(R152a)のみと混合し、組成範囲を特定することによって不燃化し、R22の代替冷媒として使用することができるものである。さらにこの冷媒は、ラジカル連鎖禁止剤を含むことによって、トリフルオロイオドメタンの安定化に貢献することができる。

【0008】そこで、本発明は、塩素を含まないトリフルオロイオドメタンと可燃性ではあるがGWPの小さいフッ化炭化水素類を含む混合作動流体であり、フッ化炭化水素類はジフルオロメタン(R32)や1,1-ジフルオロエタン(R152a)のいずれかまたは両方を含むものである。

【0009】また本発明は、ラジカル連鎖禁止剤を含むことによってトリフルオロイオドメタンを安定化させるものである。

【0010】またトリフルオロイオドメタンの組成範囲を、混合物として難燃化できるように特定するものである。

【0011】また本発明は、トリフルオロイオドメタンとフッ化炭化水素類の混合物の組成範囲を、混合物の蒸気圧がほぼR22と同等となるように特定するものである。

【0012】さらに本発明は、これらの混合作動流体を使用した冷凍サイクル装置である。

【0013】さらに本発明は、これらの混合作動流体を使用したエアコン等の冷凍サイクル中のアキュムレータを室外側に配置したものである。

【0014】本発明は、上述の組合せによって、冷媒を、塩素を含まないトリフルオロイオドメタンとODPが0のフッ化炭化水素類から成る混合物となすことにより、成層圏オゾン層に及ぼす影響をほとんどなくすることを可能とするものであり、特定された組成範囲におけるODPも0と予想されるものである。

【0015】さらにかかる混合物は、フッ化炭化水素類のGWPよりもかなり小さくほとんど炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)と同程度になる可能性のあるトリフルオロイオドメタンと、GWPの比較的小さいジフルオロメタン(R32)や1,1-ジフルオロエタン(R152a)のい

づれかまたは両方のみから構成されるため、これらを混合した冷媒も、地球温暖化に対する影響はほとんどないものである。

【0016】さらに本発明は、ラジカル連鎖禁止剤を加えて安定化される。すなわち、トリフルオロイオドメタンは、酸素などの活性分子の混入によって、ヨウ素が外れて分解する可能性があるが、その際に生成するトリフルオロメタンのラジカルとヨウ素ラジカルまたはイオンによる連鎖的な分解反応を停止することによって、安定に長期間使用することができる。

【0017】さらにトリフルオロイオドメタンは負触媒効果のある不燃性物質であるため、ジフルオロメタン(R32)や1,1-ジフルオロエタン(R152a)との混合物の組成範囲をさらに難燃性の範囲に限定することにより、通常の冷凍サイクル装置に使用可能である。

【0018】さらに本発明は、R22より低沸点であるR32と、R22より高沸点であるR152aとトリフルオロイオドメタンを混合する場合には、その組成範囲を特定することによって、エアコン等の冷凍サイクル装置の利用温度である略0〜略50℃において、R22と同程度の蒸気圧を有し、R22と同等の冷凍能力を期待でき、成績係数も同等のため、R22を用いた現行機器でも使用可能な冷媒を提供することを可能とするものである。

【0019】また本発明は、R22より低沸点であるR32と、R22より高沸点であるトリフルオロイオドメタンのみを混合する場合には、R22より沸点が低く、エアコン等の冷凍サイクル装置の利用温度である略0〜略50℃において、R22よりも部分的に高い蒸気圧を有するものの、冷凍能力と成績係数が同等のため、R22を用いた現行機器でも使用可能な冷媒を提供することを可能とするものである。

【0020】また本発明は、R22より高沸点であるR152aと、トリフルオロイオドメタンのみを混合する場合には、R22より沸点が高く、エアコン等の冷凍サイクル装置の利用温度である略0〜略50℃において、R22よりも低い蒸気圧を有して冷凍能力が劣るものの、成績係数が同等以上のため、R22やR134aを用いた現行機器でも使用可能な冷媒を提供することを可能とするものである。

【0021】さらにかかる混合冷媒は、沸点差が約30deg以内のジフルオロメタン(R32)、1,1-ジフルオロエタン(R152a)、トリフルオロイオドメタンの混合物であるため、ほとんど近共沸の非共沸混合物になり、凝縮過程および蒸発過程において小さな温度勾配をもつため、空気等の熱源流体との温度差を近接させたロレンツサイクルを構成することにより、代替となるべきR22よりも高い成績係数(COP)の冷凍サイクル装置を構成できるものである。

【0022】さらに本発明は、エアコン等の冷凍サイクルのアクيومレータを室外側に配置したから、アクيومレータ内において気相と液相の組成分離が起こり、可燃性のR32やR152aの濃度が高まり、たとえ装置から漏洩したとしても大気中に放出され、爆発の危険を避けることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0024】本発明の混合動作流体は、トリフルオロイオドメタンと、ジフルオロメタン(R32)又は1,1-ジフルオロエタン(R152a)のいずれかまたは両方を含む冷媒を含む。

【0025】さらに上述の混合冷媒は、ラジカル連鎖禁止剤を加えて安定化されている。すなわち、トリフルオロイオドメタンは、酸素などの活性分子の混入によって、ヨウ素が外れて分解する可能性があるが、その際に生成するトリフルオロメタンのラジカルとヨウ素ラジカルまたはイオンによる連鎖的な分解反応を停止することによって、安定に長期間使用することができる。具体的には、ヒンダードフェノール構造、アリールアミン構造、ヒンダードビペリジン構造、チオエーテル構造、ホスファイト構造の化合物が単独、あるいは組み合わせて使用できる。例えば、ヒンダードフェノール構造のものとしては、2,6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリターシャルブチルフェノール、スチレン化フェノールやその構造を有する誘導体などのアルキルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデン-ビスフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(6-ターシャルブチル-3-メチル)フェノール、1,1-ビス-(4-オキシフェニル)シクロヘキサンやその構造を有する誘導体などのモノアルキレンジアルキルフェノール、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-ターシャルブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノールやその誘導体などのジアルキレントリアルキルフェノール、2,2'-チオビス-(4-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-ターシャルブチルフェノール)やその構造を有する誘導体などのビスフェノールモノサルファイドなどが代表的なものとしてあげられる。アリールアミン構造としては、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ- $\beta$ -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、p-ヒドロキシ-ジフェニルアミン、p-ヒドロキシフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンや誘導体などがある。さらに、チオエーテルとしては、チ

オビス( $\beta$ -ナフトール)、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、ドデシルメルカタンなどや誘導体、ホスファイトとしては、トリフェニルホスファイト、トリ2-エチルヘキシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイトなどの有機亜リン酸化合物などが用いられる。

【0026】これらの化合物以外にもラジカル連鎖禁止剤の目的で用いられる化合物を利用できる。これらは、単独あるいは複数を混ぜて使用することができ、分量としては用いる潤滑油に対して数重量%程度でよく、化合物の選択によっては1重量%以下でも十分な効果が得られる。選択の基準としては潤滑油に対する相溶性、または溶解性の良いものであり、2,6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノールなどのヒンダードフェノール構造の化合物、またはこれら化合物とトリフェニルホスファイトなどの有機亜リン酸化合物との組合せが適していた。

【0027】ここでジフルオロメタン(R32)や1,1-ジフルオロエタン(R152a)は可燃性物質であり、引用文献の日本冷凍協会編「冷媒フロンの放出削減と代替技術」(1994年3月1日発行)第81頁によれば、空気中のR32の燃焼範囲は13.3~29.3vol%, R152aの燃焼範囲は3.7~21.8vol%である。この可燃性物質に普通の不活性ガスを混合した場合の混合冷媒の燃焼範囲は、同一文献第79頁に記載の方法で計算され、逆に混合冷媒を不燃化するための不活性ガスの組成割合も計算される。また燃焼範囲の無くなる組成範囲は、燃焼下限界と燃焼上限界が一致する組成割合として計算される。すなわち、通常の不活性ガスをR32に混合する場合には、不活性ガスの組成割合は略94重量%以上、R152aに混合する場合にも、不活性ガスの組成割合は略98重量%以上において、混合冷媒を不燃化できることがわかる。しかし、上述のように通常の不活性ガスと考えると約95重量%以上必要なところ、トリフルオロイオドメタンを用いた場合には、ヨウ素およびフッ素、特にヨウ素による燃焼に対する負の触媒作用を強く有しているために、略10重量%~20重量%以上から不燃化効果が得られる。

【0028】燃焼性の試験は、簡易の燃焼実験方法として次のように行った。

【0029】まず、第1の方法として、容積75.6mlの試験管、または容積325mlのメスシリンダを用い、その開口部を下に設置して、容器中に所定の濃度の混合ガスを充填して十分に拡散した後に、開口部を開封直後にマッチによって着火した。燃焼の判定は、火炎が下部の開口部から容器全体に、すなわち容器上部にまで到達した時を燃焼濃度とした。この方法によって燃焼濃度がない混合ガス組成を不燃性とした。なお、この方法の検証として、単独の可燃性ガスの燃焼範囲を測定すると、下限界で $\pm 0.1$ vol%、上限界で $\pm 0.4$ vol%

1%の範囲で一致することを確認してから実験を行った。

【0030】また、第2の方法として、同じ容器を開口部を上を設置して、容器中に所定の濃度の混合ガスを充填して十分に拡散した後、開口部を開封直後にマッチによって着火した。燃焼の判定は、火炎が上部の開口部から容器全体に、すなわち容器下部にまで到達した時を燃焼濃度とした。この方法によって燃焼濃度が低い混合ガス組成を難燃性とした。

【0031】不燃性のトリフルオロイオドメタンと、可燃性のジフルオロメタン(R32)、1,1-ジフルオロエタン(R152a)、ジフルオロメタン(R32)と1,1-ジフルオロエタン(R152a)との混合ガスを混合した場合には、どの可燃性ガスにおいてもトリフルオロイオドメタンの混合量を増やして行くとトリフルオロイオドメタンの濃度が略2.5vol%、すなわち略7~9重量%から難燃性となり、略5vol%、すなわち略14~17重量%から不燃性となることがわかった。トリフルオロイオドメタンによって、このような低い混合濃度から不燃化効果が得られるのは、上述のように分子中のヨウ素やフッ素の燃焼に対する負の触媒効果が働くためである。

【0032】次にトリフルオロイオドメタンと、ジフルオロメタン(R32)や1,1-ジフルオロエタン(R152a)のいずれかまたは両方を含む混合冷媒の蒸気圧がほぼR22と同等となるように特定された組成範囲の実施例について、蒸気圧の図を用いて説明する。

【0033】図1は、ジフルオロメタン( $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、R3

2、沸点 $-52^\circ\text{C}$ )、1,1-ジフルオロエタン( $\text{CHF}_2-\text{CH}_3$ 、R152a、沸点 $-25^\circ\text{C}$ )、トリフルオロイオドメタン( $\text{CF}_3\text{I}$ 、沸点 $-22.7^\circ\text{C}$ )の三種の混合物によって構成される混合冷媒の、一定温度・一定圧力における平衡状態を三角座標を用いて示したものである。本三角座標においては、三角形の各頂点に、上側頂点を基点として反時計回りに沸点の低い順に単一物質を配置しており、座標平面上のある点における各成分の組成比(重量比)は、点と三角形の各辺との距離の比で表される。またこのとき、点と三角形の辺との距離は、辺に相対する側にある三角座標の頂点に記された物質の組成比に対応する。

【0034】図1において、1L、1Vは、温度 $0^\circ\text{C}$ ・圧力0.498MPaにおける混合物の気液平衡線であり、この温度・圧力はR22の温度 $0^\circ\text{C}$ における飽和状態に相当する。上側の気液平衡線(R22  $0^\circ\text{C}$ 相当)1Vは飽和気相線、下側の気液平衡線(R22  $0^\circ\text{C}$ 相当)1Lは飽和液相線を表わし、この両線で挟まれた範囲においては気液平衡状態となる。また2L、2Vは、温度 $50^\circ\text{C}$ ・圧力1.943MPaにおける混合物の飽和液相線2Lと飽和気相線2Vの気液平衡線であり、この温度・圧力もR22の温度 $50^\circ\text{C}$ における飽和状態に相当する。

【0035】図1中の点は、(表1)に示す混合冷媒の組成ペアA~Eにおける気相組成(添字V)と液相組成(添字L)に対応する。

【0036】

【表1】

| 組成ペア                       |                            | A    | B    | C    | D    | E    |
|----------------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|
| R22と同等<br>圧力となる<br>温度 (°C) |                            | 0    | 0    | 0    | 50   | 50   |
| 液<br>相<br>組<br>成<br>L      | R32<br>(重量%)               | 18.8 | 27.3 | 32.6 | 19.2 | 33.9 |
|                            | R152a<br>(重量%)             | 2.7  | 32.2 | 50.7 | 2.2  | 58.0 |
|                            | CF <sub>3</sub> I<br>(重量%) | 78.5 | 40.5 | 16.7 | 78.6 | 8.1  |
| 気<br>相<br>組<br>成<br>V      | R32<br>(重量%)               | 41.1 | 52.0 | 57.6 | 34.0 | 50.4 |
|                            | R152a<br>(重量%)             | 2.1  | 22.5 | 32.7 | 2.0  | 44.0 |
|                            | CF <sub>3</sub> I<br>(重量%) | 56.8 | 25.5 | 9.7  | 64.0 | 5.6  |

【0037】点A<sub>L</sub>～点C<sub>L</sub>は気液平衡線 (R22 0°C 相当) 1の飽和液相線1L上、点A<sub>V</sub>～点C<sub>V</sub>は気液平衡線 (R22 0°C相当) 1の飽和気相線1V上、点D<sub>L</sub>～E<sub>L</sub>は気液平衡線 (R22 50°C相当) 2の飽和液相線2L上、点D<sub>V</sub>～E<sub>V</sub>は気液平衡線 (R22 50°C相当) 2の飽和気相線2V上にある。気液平衡線 (R22 0°C相当) 1の飽和液相線1Lと、気液平衡線 (R22 50°C相当) 2の飽和液相線2Lはほぼ一致し、気液平衡線 (R22 0°C相当) 1の飽和気相線1Vは、気液平衡線 (R22 50°C相当) 2の飽和気相線2VよりR32の組成が多い方向にシフトしている。従って、(表1)の液相組成または気相組成で示された組成物は、0°Cまたは50°CにおけるR22の飽和蒸気圧の条件下で飽和状態を実現する。また例えば、点D<sub>V</sub>～E<sub>V</sub>は気液平衡線 (R22 50°C相当) 2の飽和気相線2V上にあると共に、気液平衡線 (R22 0°C相当) 1の飽和気相線1V及び気液平衡線 (R22 0°C相当) 1の飽和液相線1Lの両線で挟まれた範囲にあることから、温度0°C・圧力0.498MPa (R22の\*50

\*飽和状態に相当)においては気液平衡状態となり、温度50°C・圧力1.943MPa (R22の飽和状態に相当)においては飽和気相平衡状態となる。

【0038】飽和気相線V上の組成物は、R22と同じ温度では、R22より高い圧力で気化し、R22と同じ圧力で液化する。飽和液相線L上の組成物は、R22と同じ温度では、R22と同じ圧力で気化し、R22より低い圧力で液化する。これら2つの線の間エリアにある組成物は、R22と同じ温度では、R22より高い圧力で気化し、R22より低い圧力で液化する。すなわち50°Cの気液平衡線2の間エリアにある組成物は、50°CにおいてはR22より低い圧力で気相から液相に変化し、R22と同じ圧力では50°Cより高い気相が凝縮して、50°Cより低い液相に変化する。また0°Cの気液平衡線1の間エリアにある組成物は、0°CにおいてはR22より高い圧力で液相から気相に変化し、R22と同じ圧力では0°Cより低い液相が蒸発して、0°Cより高い気相に変化する。すなわち、気液平衡線1の飽和液相線1Lまたは気液平衡線2の飽和液相線2Lと気液平衡

## 11

線1の飽和気相線1Vの間にある組成物は、温度0℃においてR22とほとんど同じ蒸発圧力を持ち、温度50℃においてR22とほとんど同じ凝縮圧力をもつため、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等に好適である。

【0039】ここでは、気液平衡線(R22 0℃相当)1あるいは気液平衡線(R22 50℃相当)2上の点についてのみ説明したが、組成ベアA～Eの内側にある点、すなわち、温度0℃・圧力0.498MPaまたは温度50℃・圧力1.943MPa(両者ともR22の飽和状態に相当)において気液平衡状態となる組成を有する混合冷媒についても同様に操作することにより、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ等しい凝縮温度・蒸発温度を得ることが可能となるものである。

【0040】図からわかるように、R32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ略20～略60重量%、0～略65重量%、0～略80重量%となるような組成範囲は、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有するため望ましい。さらに、R32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ略20～略50重量%、0～略65重量%、0～略80重量%となるような組成範囲は、0℃と50℃の間のすべての利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有するため特に望ましい。

【0041】さらに、R32、R152a、トリフルオロイオドメタンの3成分からなる混合冷媒は、気相冷媒がたとえば装置から漏洩すると、トリフルオロイオドメタンの組成割合が少ない混合物において、可燃性のあるR32とR152aの合計組成が5重量%程度濃度が高まるだけであることが、(表1)からわかる。10重量%以上のトリフルオロイオドメタンを含む混合物は、可燃成分の組成が90重量%以下に抑えられ難燃性であるため、混合冷媒の組成物としては、15重量%以上のトリフルオロイオドメタンを含む混合物であることが望ましい。トリフルオロイオドメタンの組成割合が多い混合物においては、可燃性のあるR32とR152aの合計組成はもっと濃度が高まるが、トリフルオロイオドメタ

## 12

ンの組成割合も多いため、可燃性の恐れはない。従って、R32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ略20～略55重量%、0～略65重量%、略15～略80重量%となるような組成範囲は、R32やR152aの可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消するため望ましい。

【0042】R32/R152a混合物のGWPは、140(R152a)～580(R32)であるため、これにほとんど無視できるGWPしかないトリフルオロイオドメタンを混合した混合冷媒は、R32/R152a混合物の組成範囲である略20重量%(R32が略20重量%)～略85重量%(R32が55重量%でR152aが30重量%)に相当する120～360にまでGWPを低減でき、地球温暖化に対する影響をR22のGWPの1700に比べ、約1/5以下に小さくできるものである。

【0043】ここで、40重量%一定のR32にR152a/トリフルオロイオドメタン混合物を混合させる場合には、図1のR32に相対する辺に平行な直線上の組成物となる。この場合にはR32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ40重量%、0～60重量%、0～60重量%となるような組成範囲は、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有するため望ましい。さらに、R32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ40重量%、0～45重量%、15～60重量%となるような組成範囲は、R32やR152aの可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消するため望ましい。

【0044】(表2)は、40重量%一定のR32にR152a/トリフルオロイオドメタン混合物を混合した3成分系の理想的な冷凍性能である。条件は、凝縮平均温度が50℃、蒸発平均温度が0℃、凝縮器出口過冷却度が0deg、蒸発器出口過熱度が0degの場合である。

【0045】

【表2】

13

14

| 冷 媒            | R32/R152a/CF <sub>3</sub> I |          |          |          |         |
|----------------|-----------------------------|----------|----------|----------|---------|
| 組成割合 ( wt% )   | 40/0/60                     | 40/20/40 | 40/40/20 | 40/50/10 | 40/60/0 |
| 冷凍能力 ( R22比 )  | 1.169                       | 1.065    | 0.996    | 0.968    | 0.945   |
| 成績係数 ( R22比 )  | 0.987                       | 0.997    | 1.004    | 1.006    | 1.008   |
| 凝縮圧力 ( MPa )   | 2.298                       | 2.104    | 1.974    | 1.923    | 1.879   |
| 蒸発圧力 ( MPa )   | 0.556                       | 0.499    | 0.461    | 0.447    | 0.435   |
| 吐出温度 ( °C )    | 115.27                      | 109.93   | 106.21   | 104.74   | 103.45  |
| 凝縮温度勾配 ( deg ) | 7.36                        | 7.38     | 7.12     | 6.95     | 6.77    |
| 蒸発温度勾配 ( deg ) | 6.41                        | 6.19     | 5.76     | 5.54     | 5.31    |

【0046】(表2)からわかるように、R22と同等の蒸気圧とするための組成範囲にあるR32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ40重量%、0～60重量%、0～60重量%からなる3成分系は、ほとんどR22と同等の特性を示す。特にR32が40重量%、R152aが20～40重量%、トリフルオロイオドメタンが20～40重量%からなる3成分系は、冷凍能力、成績係数、蒸気圧のすべてがほとんどR22と同じ特性を示す。そのときの可燃成分の組成は60～80重量%であり、低沸点のR32やR152aがたとえ装置から漏洩して若干濃度が高まったとしても、R32やR152aの可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消することができる。また凝縮過程と蒸発過程における温度勾配は10deg以下であり、近共沸混合物となる。この温度勾配を逆に利用して、熱源流体との温度差を近接させたロレンツサイクルを構成することにより、(表2)よりも高い成績係数を期待できる。

【0047】またトリフルオロイオドメタンとジフルオロメタン(R32)のみから成る二種の混合冷媒の場合には、R22と同等の蒸気圧とするための組成範囲は、図1の三角座標のトリフルオロイオドメタンとR32を結ぶ辺上の範囲が好適となる。この場合にはトリフルオロイオドメタン及びR32がそれぞれ略60～略80重量%、略20～略40重量%となるような組成範囲が望\*

\*ましい。さらにR22に比べて蒸気圧の上昇を許容すれば、トリフルオロイオドメタン及びR32がそれぞれ略45～略80重量%、略20～略55重量%となるような組成範囲が望ましい。低沸点のR32がたとえば装置から漏洩したとして、そのときのR32の組成は55重量%以上であっても燃焼範囲に入ることはなく、R32の可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消することができる。

【0048】R32単独のGWPは580とR22よりも小さく、これにほとんど無視できるGWPしかないトリフルオロイオドメタンを混合した混合冷媒は、R32の組成範囲の略20～略55重量%に相当する120～320にまでGWPを低減でき、地球温暖化に対する影響をR22よりもおおいに小さくできるものである。従って、トリフルオロイオドメタンとジフルオロメタン(R32)のみからなる2成分系も、R22の代替物として有用なものである。

【0049】(表3)は、R32とトリフルオロイオドメタンのみからなる2成分系の理想的な冷凍性能である。条件は、凝縮平均温度が50℃、蒸発平均温度が0℃、凝縮器出口過冷却度が0deg、蒸発器出口過熱度が0degの場合である。

【0050】

【表3】



| 冷 媒           | R 3 2 / C F , I |        |        |        |        |
|---------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 組成割合 ( wt% )  | 0/100           | 20/80  | 30/70  | 55/45  | 100/0  |
| 冷媒能力 ( R22比 ) | 0.561           | 0.931  | 1.061  | 1.300  | 1.571  |
| 成績係数 ( R22比 ) | 1.075           | 1.029  | 1.007  | 0.962  | 0.913  |
| 凝縮圧力 ( MPa )  | 1.057           | 1.795  | 2.066  | 2.591  | 3.211  |
| 蒸発圧力 ( MPa )  | 0.243           | 0.420  | 0.492  | 0.639  | 0.832  |
| 吐出温度 ( ℃ )    | 87.66           | 107.70 | 112.23 | 118.09 | 120.43 |
| 凝縮温度勾配 (deg)  | 0.00            | 9.09   | 8.55   | 5.28   | 0.00   |
| 蒸発温度勾配 (deg)  | 0.00            | 6.82   | 6.99   | 4.96   | 0.00   |

【0051】(表3)からわかるように、トリフルオロイオドメタン及びR32がそれぞれ略45～略80重量%、略20～略55重量%のみからなる2成分系は、トリフルオロイオドメタンが45～60重量%と、R32が40～55重量%の範囲においては、冷凍能力と蒸気圧がR22よりも上昇するものの、R22と同等の蒸気圧とするための組成範囲であるトリフルオロイオドメタンが60～80重量%と、R32が20～40重量%の範囲においては、ほとんどR22と同等の特性を示す。特に、トリフルオロイオドメタンが70重量%と、ジフルオロメタン(R32)が30重量%のみからなる2成分系は、冷凍能力と成績係数の両方がR22よりも向上する。低沸点のR32がたとえば装置から漏洩したとしても、そのときのR32の組成は燃焼範囲に入ることはなく、R32の可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消することができる。また凝縮過程と蒸発過程における温度勾配は10deg以下であり、近共沸混合物となる。この温度勾配を逆に利用して、熱源流体との温度差を近接させたロレンツサイクルを構成することにより、(表3)よりも高い成績係数を期待できる。

【0052】さらにトリフルオロイオドメタンと1,1-ジフルオロエタン(R152a)のみから成る二種の混合冷媒の場合には、共にR22より沸点が高いため、図1の三角座標のトリフルオロイオドメタンとR152aを結ぶ辺上にはR22と同等の蒸気圧となる範囲は現れず、R22よりも低い蒸気圧を有するが、トリフルオロイオドメタンの組成範囲を特定することによって、R152aの可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消\*

することができる。この場合にはトリフルオロイオドメタン及びR152aがそれぞれ略35～略80重量%、略20～略65重量%となるような組成範囲が望ましい。低沸点のR152aがたとえば装置から漏洩したとしても、そのときのR152aの組成はほとんど混合組成のままであり、R152aの可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消することができる。

【0053】R152a単独のGWPは140とR22よりも小さく、これにほとんど無視できるGWPしかないトリフルオロイオドメタンを混合した混合冷媒は、R152aの組成範囲の略20～略65重量%に相当する30～90にまでGWPを低減でき、地球温暖化に対する影響をR22よりもおおいに小さくできるものである。従って、トリフルオロイオドメタンと1,1-ジフルオロエタン(R152a)のみからなる2成分系も、代替冷媒として有用なものであり、特に冷蔵庫、冷凍機等の1,1,1,2-テトラフルオロエタン(CF<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>F、R134a、沸点-27°C)の代替物として利用すれば、R134aのGWPの1300に比べ、約1/15以下に小さくできるものである。

【0054】(表4)は、R152aとトリフルオロイオドメタンのみからなる2成分系の理想的な冷凍性能である。条件は、凝縮平均温度が50°C、蒸発平均温度が0°C、凝縮器出口過冷度が0deg、蒸発器出口過熱度が0degの場合である。

【0055】

【表4】

17

18

| 冷 媒           | R152a/CF <sub>3</sub> I |       |       |       |       |
|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 組成割合 ( wt% )  | 0/100                   | 40/60 | 60/40 | 80/20 | 100/0 |
| 冷凍能力 ( R22比 ) | 0.561                   | 0.596 | 0.604 | 0.610 | 0.614 |
| 成績係数 ( R22比 ) | 1.078                   | 1.060 | 1.055 | 1.052 | 1.049 |
| 凝縮圧力 ( MPa )  | 1.057                   | 1.155 | 1.179 | 1.195 | 1.208 |
| 蒸発圧力 ( MPa )  | 0.243                   | 0.262 | 0.266 | 0.269 | 0.272 |
| 吐出温度 ( ℃ )    | 87.66                   | 86.01 | 85.64 | 85.37 | 85.18 |
| 凝縮温度勾配 (deg)  | 0.00                    | 0.12  | 0.08  | 0.04  | 0.00  |
| 蒸発温度勾配 (deg)  | 0.00                    | 0.05  | 0.03  | 0.02  | 0.00  |

【0056】(表4)からわかるように、トリフルオロイオドメタンとR152aのみからなる2成分系は、凝縮過程と蒸発過程における温度勾配は1 deg以下であり、近共沸混合物としてほとんど単一冷媒と同様な取扱いができ、蒸気圧が低く冷凍能力は劣るものの、ほとんどR22と同等以上の成績係数を示す。特に、トリフルオロイオドメタン及びR152aがそれぞれ略35～略80重量%、略20～略65重量%となるような組成範囲は、低沸点のR152aがたとえば装置から漏洩したとしても、そのときのR152aの組成はほとんど混合組成のままの65重量%以下であり、R152aの可燃性をトリフルオロメタンの不燃性で解消することができる。

【0057】図2は、エアコン等の冷凍サイクル装置の一実施例であり、一体型の筐体の内部に、圧縮機3、四方弁4、凝縮器や蒸発器として作用する室外側熱交換器5、キャピラリーチューブや膨張弁等の絞り装置6、蒸発器や凝縮器として作用する室内側熱交換器7、アキュムレータ8等を配管接続し、室内外共用のモータに接続された室外ファン9は室外熱交換器5を大気と、室内ファン10は室内熱交換器7を室内空気と熱交換している。

【0058】この冷凍サイクル装置は、R32とR152aとトリフルオロイオドメタンとラジカル連鎖禁止剤からなる混合動作流体が封入されており、R32とR152aとトリフルオロイオドメタンが冷媒として冷凍サイクル中を循環する際に、室内側熱交換器7が蒸発器として作用する場合には冷却作用、室内側熱交換器7が凝縮器として作用する場合には加熱作用を行う。またラジカル連鎖禁止剤は、冷媒として循環するR32とR15

\* 2aとトリフルオロイオドメタンの内、トリフルオロメタンの分解反応を停止することによって、安定に長期間使用することができる。

【0059】ここで、特に暖房運転時に冷媒が圧縮機3へ液バックしやすく、アキュムレータ8内において気相と液相の組成分離が起こる。R32、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ略20～略55重量%、0～略65重量%、略15～略80重量%となるような混合冷媒は、アキュムレータ8内において低沸点であるR32やR152aの組成割合が増加し、可燃成分の最大気相組成は略90重量%程度になるが、トリフルオロイオドメタンの不燃性でR32やR152aの可燃性が抑えられる。また可燃性のR32やR152aがたとえば装置から漏洩したとしても、アキュムレータ8を室外側に配置したから、大気中に放出することが可能であり、爆発の危険を避けることができ望ましい。R32及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ略40～略55重量%、略45～略60重量%となるような2成分からなる混合冷媒は、冷凍能力が過剰なため圧縮機3の気筒容積を若干小さくし、R152a及びトリフルオロイオドメタンがそれぞれ略20～略65重量%、略35～略80重量%となるような2成分からなる混合冷媒は、冷凍能力が劣るため圧縮機3の気筒容積を大きくしておくことによって、冷凍能力を同等とし、成績係数も同等のため、R22を用いた現行機器でも、室外側熱交換器5や室内側熱交換器7を変更することなく使用可能である。

【0060】なおR32やR152aのフッ化炭化水素類の冷媒は、従来の圧縮機用潤滑油として用いられてきた鉱油や一部の合成油と相溶性が悪く、圧縮機から冷媒

と一緒に吐出された潤滑油が低温の蒸発器から圧縮機に帰還しなくなる恐れがあるため、フッ化炭化水素類を冷媒として用いる場合には、圧縮機用潤滑油として相溶性の良いエステル油を用いることが望ましい。

#### 【0061】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は次のような特徴を備える。

(1) 成層圏オゾン層に及ぼす影響をほとんどなしとする冷媒の選択の幅を拡大することが可能である。

(2) かかる混合冷媒は、地球温暖化係数をほとんど無視できるトリフルオロイオドメタンと、GWPの小さいジフルオロメタン(R32)や1,1-ジフルオロエタン(R152a)から構成されるため、地球温暖化に対する影響をトリフルオロイオドメタンの組成範囲に応じて小さくできる。

(3) ラジカル連鎖禁止剤を含むことによって、トリフルオロイオドメタンを安定化させ、安定に長期間使用することができる。

(4) トリフルオロイオドメタンは負触媒効果のある不燃性物質であるため、R32やR152aとの混合物の組成範囲をさらに難燃性の範囲に限定することにより、通常の冷凍サイクル装置に使用可能である。

(5) トリフルオロイオドメタンとR32とR152aからなる混合冷媒は、組成範囲を特定することにより、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷凍サイクル装置の利用温度である略0～略50℃において、R22と同程度の蒸気圧を有し、R22と同等の冷凍能力と成績係数を期待でき、R22を用いた現行機器でも使用可能である。

(6) トリフルオロイオドメタンとR32からなる混合冷媒は、組成範囲を特定することにより、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷凍サイクル装置の利用温度である略0～略50℃において、部分的にR22よりも高い蒸気

圧を有するものの、冷凍能力と成績係数が同等のため、R22を用いた現行機器でも使用可能である。

(7) トリフルオロイオドメタンとR152aからなる混合冷媒は、組成範囲を特定することにより、エアコン、冷凍機、冷蔵庫等の冷凍サイクル装置の利用温度である略0～略50℃において、R22よりも低い蒸気圧を有し、冷凍能力が劣るものの成績係数が同等以上のため、R22やR134aを用いた現行機器でも使用可能である。

(8) かかる混合冷媒はほとんど近共沸の非共沸混合物になると予想され、ロレンツサイクルを構成することにより、R22よりも高い成績係数を期待できる。

#### 【図面の簡単な説明】

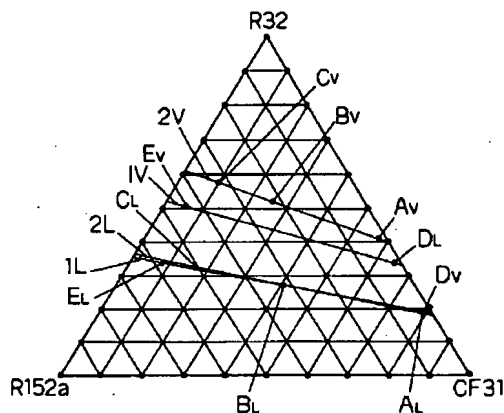
【図1】R32、R152a、トリフルオロイオドメタンの三種の混合物によって構成される冷媒の、一定温度・一定圧力における平衡状態の三角座標図

【図2】本発明にかかる混合作動流体を適用した冷凍サイクル装置の一実施例を示す断面図

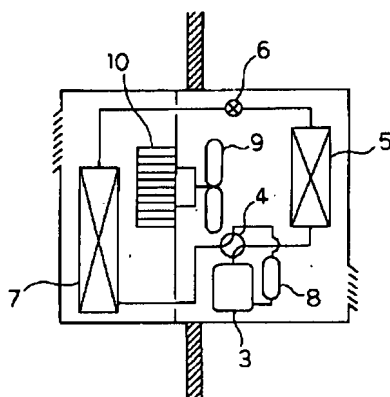
#### 【符号の説明】

- 1 気液平衡線(R22 0℃相当)
- 2 気液平衡線(R22 50℃相当)
- V 飽和気相線
- L 飽和気相線
- 3 圧縮機
- 4 四方弁
- 5 室外側熱交換器
- 6 絞り装置
- 7 室内側熱交換器
- 8 アキュームレータ
- 9 室外ファン
- 10 室内ファン

【図1】



【図2】



- 3：圧縮機
- 4：四方弁
- 5：室外側熱交換器
- 6：絞り装置
- 7：室内側熱交換器
- 8：マキュームレータ
- 9：室外ファン
- 10：室内ファン

---

フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 文拓  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内